

試験結果を Table 2 にしめた。

3) 結晶粒の生長および顕微鏡組織

試料 No. 1 および 2 を 1300°C 40mn 保持後油冷したもののマクロ組織は Al 0.29% を含む No. 1 は結晶の生長がいちじるしい。Fig. 2 に試料 No. 1, 2 を 1000°C にて 40mn 保持後油冷した F+M の焼入組織をしめし、また 1000°C 40mn 保持後油冷しさらに No. 1 は 850°C, No. 2 は 800°C にて 1 h 保持後油冷して最軟化した焼戻し組織をしめた。なお 13 Cr-Al は多量に Al を含有するために砂疵の発生、清浄度の低下などの危険をとめない易いので清浄度を測定した。Al₂O₃ 型介在物は若干多いが Point Counting 法により非金属介在物面積率測定の結果、No. 1 は 0.32%, No. 2 は 0.13% で比較的良好であった。

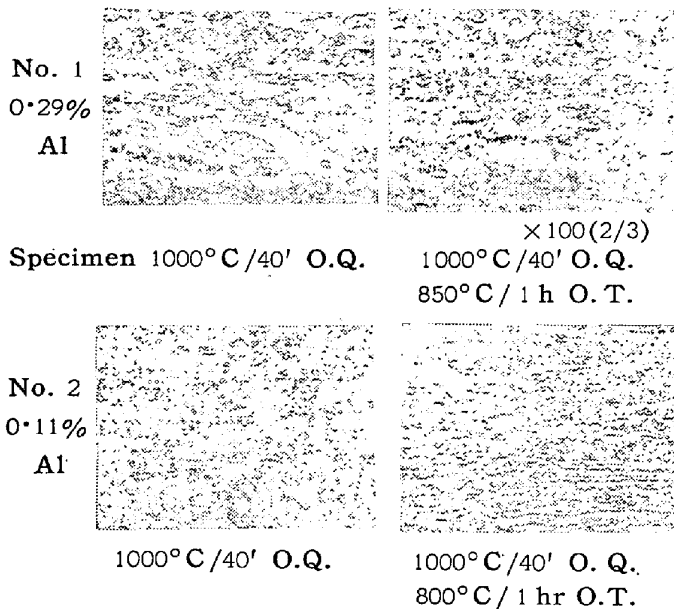


Fig. 2. Microstructures after heat treatments.

II. 結 言

Al の添加量が規格 (A268-55 TP 405) の上限および下限に近い両者につき実験をおこなった結果、Al の添加されない 410 型 (Co · 0.6, Cr · 12.40, AL · 0) の最高焼入硬度は H. V. 370 程度であるが試験材 No. 2 の Al 0.11% 含有せるものは十分に軟化されている。Al 0.29% の場合と Al 0.11% のものの最高硬度を比較すれば、その差は Vickers 硬度で約 40 に過ぎず、最低焼戻硬度は両者ともに大差のないことを知った。したがって石油精製、その他化学工業用の耐蝕性を要求される溶接構造物の溶接時において、いわゆる 2 番硬化および溶接割れを防止するために Al 量は規格の下限にても充分効果を期待しうる。機械的性質は規格 A 268-55 に適合せしめるには 1000°C より焼入をおこない 600°C

附近から最低硬度のえられる 800~850°C の焼戻によって十分に満足する材力がえられた。

(105) 原油蒸溜におけるステンレス鋼の腐蝕試験

Corrosion Test of Stainless Steels in an Experimental Oil Distillation Apparatus

M. Hasegawa, et alius.

早稲田大学 工博○長谷川正義
東亜燃料工業 笹口昭三郎

I. 緒 言

石油精製工業における構造材料の腐蝕の問題は、わが国でも近年漸く重視されるようになってきたが、この工業には新しいプロセスや技術が多いので、量的質的需要の増大と相俟つて、精製装置の構造材料にたいする要求は逐次高度化されている。とくにわが国でもつとも多く処理されている中東原油は硫黄、塩類の含有量が高く硫黄化合物および塩酸、硫酸の生成にもとづく腐蝕性が強いので、装置材料の腐蝕については多くの問題があるが、わが国ではこれにたいする研究はきわめて少なく、また原油性状の異なる外国の研究データは役にたたないことが多い。

そのため著者等は石油精製工業における材料に関して、すでに多くの実験室のおよび現場的研究を継続し、重油焚ボイラー用鋼管、原油加熱管、蒸溜装置各部の構造材料、洗滌系統用材料などについて有用なデータを求め、また金属チタンの利用開発などに関しても若干の貢献をした。

この講演では、新たに設備した実験室の原油蒸溜腐蝕試験装置によつて、主としてステンレス鋼の耐蝕性を比較検討して構造材料選択の参考資料を得るとともに、従来明らかにされていない腐蝕機構を解明するための基礎的な実験をおこなった結果について報告する予定である。

II. 実験方法

すでに報告したパイレックス・ガラス製蒸溜試験装置 (日本金属学会講演大会で報告、1956年4月、10月、1957年4月) を改良して新たに大型のステンレス鋼製装置を設計設備した。その構造は Fig. 1 にしめすごときもので、主要部は高さ約 1.3m、フラスコ底部は径 20

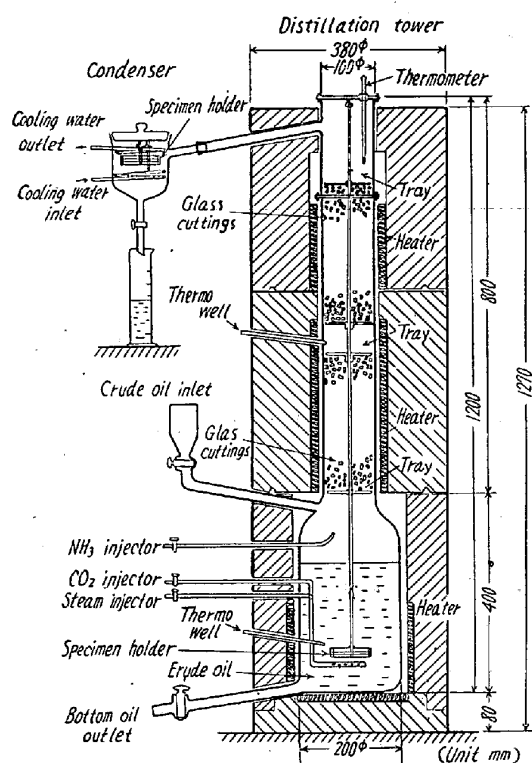


Fig. 1. Experimental apparatus for corrosion tests in oil distillation.

cm, 高さ 40cm の円筒で、原油約 10 l が装入される。塔部は径 10 cm, 高さ 80 cm の円塔で、その中に頂部よりトレー数段を設けたサンプルホルダを吊し、ここにガラス管片を充填し、精溜効果を与える。また塔上部よりは枝管を導いて、これに水冷コンデンサーを付してある。試験片はこの装置の各部任意の位置に装入できるようになっている。なお底部のフラスコには、水蒸気、炭酸ガス、またはアンモニア噴射用の管を設け、ストッピング、中和、分溜促進などのプラント操業に類似の効果を与えるように考察されている。

標準の試験片サイズは約 $2 \times 10 \times 50$ mm で、これを電氣的に絶縁した試料ホルダーに装入して液相、気相または凝縮部に吊下げる。原油は最高加熱温度約 300°C 、塔内温度 $200 \sim 100^\circ\text{C}$ 、コンデンサー部 $100 \sim 60^\circ\text{C}$ の範囲で任意の条件を与えることができる。試験は 1 日 8 時間、断続的に 100~300 時間継続したのち、秤量して腐蝕率を測定する。

III. 実験結果

(1) 各種材料の耐蝕性の比較

すでに小型の蒸溜装置による多くのデータを報告したが、この設備による腐蝕試験の結果を各種のステンレス鋼および耐蝕合金について比較した一例は Fig. 2 のごとくである。

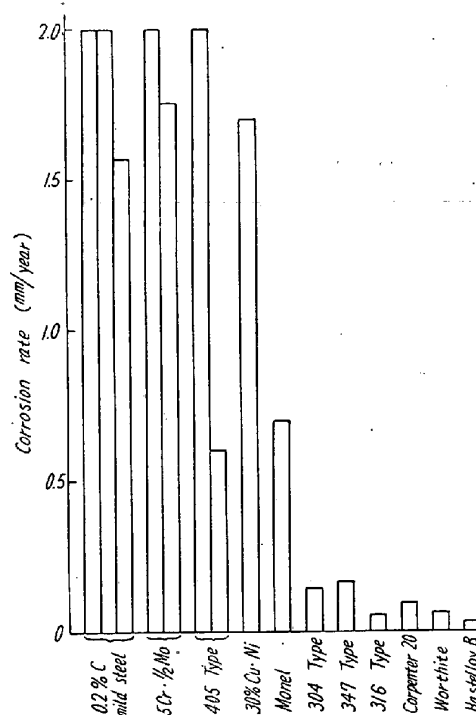


Fig. 2. Corrosion rate of stainless steels and alloys in the condensed part of the experimental oil distillation equipment.

この結果からみると、フェライト系ステンレス鋼およびニッケル系合金の耐蝕性は十分でなく、いずれも軟鋼の 1/5 程度をしめし、オーステナイト系ステンレス鋼に比較してかなりおとる。またオーステナイト系について比較すると、347 タイプは 304 タイプとほとんど差異はなく、いずれも軟鋼の 1/15~1/20 の侵蝕率をしめしている。さらに高合金の 316, 22-20, 29-20 系統の高クロム・ニッケル鋼はいずれも侵蝕率 0.1 mm/year 以下で十分な耐蝕性を有するが、とくに worthite は既報の金属チタンの 3 倍程度 (0.05 mm/year) の侵蝕率で、実用的にも満足すべき耐蝕性をもっている。

一般に原油中および蒸気相中ではいずれの試験腐蝕率も凝縮相中に比していちじるしく少ない。これは現場の経験と一致し、露点腐蝕または凝縮腐蝕として知られる現象であるが、著者等はその機構を明らかにする目的で、後にのべるように原油中の S 含有量、 H_2S 吹込、 HCl および H_2SO_4 添加についても実験した。

(2) 熱処理および加工の影響

数種のステンレス鋼試料について、オーステナイト化、焼鈍、鋭感化などの熱処理をおこない、また冷間圧延、焼鈍および冷間曲げをほどこした板状試片について腐蝕率を比較した。

13Cr 鋼 (405) においては加工度の影響は比較的少なく、焼鈍状態に比較して 5~10% の侵蝕率の増加がみ

られる程度であるが、しかし焼戻によつて炭化物を析出したものは焼入試料に比較して 30% 以上の侵蝕率をしめしている。オーステナイト鋼 (304, 316) においては冷間加工度の影響はかなり大きく、また炭化物およびフェライトの析出は侵蝕率の増加に大きく作用することがわかる。一般に 30%、冷間圧延によつて標準状態 (完全オーステナイト化) の約 15%、冷間屈曲で約 20%、鋭感化处理によつて 25~40% の侵蝕率の増加が認められた。

(3) 腐蝕機構について

原油蒸溜に際してのこのようないちじるしい腐蝕は、主として原油中の有機硫黄化合物および無機塩化物の分解によつて H_2S 、 HCl および H_2SO_4 が生成するために生ずるものと考えられているが、これに凝縮腐蝕などの物理的現象も加わるので、その機構はなお解明されていない。

この試験装置のデータでも、原油加熱温度や水蒸気吹込量を変化すると侵蝕率は大きく変動する。著者等は底 S 原油を用い、これにメルカプタン、 H_2S の形で S を添加してその腐蝕を比較したが、S5% 程度まではいずれの試料も添加量に比例して腐蝕量を増加するが、5% 以上ではその増加の割合はいちじるしく減少するようになる。また軟鋼、5Cr-Mo 鋼、13Cr などのフェライト鋼および Cu 系合金ではとくに S の影響は大きい、オーステナイト鋼および高 Ni 合金ではその影響は小である。

凝縮器に集まる凝縮水は pH 2~3 の強い酸性をしめす。この凝縮水、およびこれと化学成分が近似する H_2SO_4 -HCl 水溶液について、別に同種試験片の腐蝕をおこなった結果、原油蒸溜における腐蝕率の 1/3~1/10 程度であり、また鋼種についても明確な差異が認められ

るので、原油蒸溜腐蝕は単なる HCl 、 H_2SO_4 、あるいは S 化合物による単純な腐蝕の重畳したものではないと考えられるので、これらの点について若干の考察を加えた。

(106) オーステナイト系不銹鋼の高温の諸性質におよぼす Nb の影響について

The Effect of Nb on High Temperature Properties of Austenitic Stainless Steel

T. Tsuchiya, et alii.

太平金属工業

井上 繁 弘

工修 O 土 屋 隆

東京工業大学大学院 工修 布 村 成 具

I. 緒 言

オーステナイト系不銹鋼の最大の欠点である粒間腐蝕を防止するため、Ti, Nb などを添加した不銹鋼が最近注目されてきた。一般に Ti, Nb は鋼の加工性を悪化する傾向があるといわれているので、本実験では製造上とくに問題となる高温加工性を調べるために、よく知られている高温張り試験をおこない、また 1000°C 以下の引張り試験、衝撃試験も合せておこなった。

II. 試料および実験方法

試料は C 量を 0.03, 0.06, 0.12% の 3 段階にし、これにたいして Nb を Nb/C で ×0, 5, 8, 10, 12, 15, になるようにした。この化学成分を Table 1 にかかげた。

試料は 200 kg 高周波炉で熔製し、103×103×670 鋼塊に鑄造し、85×85×L まで鍛造してキズとり後熱間圧

Table 1. Chemical composition.

(a) Main composition

Group	C (%)	Ni (%)	Cr (%)	Mn (%)	Si (%)
A ₁	0.029	12.31	18.64	1.30	0.49
A ₂	0.029	12.31	18.54	1.39	0.64
B ₁	0.058	12.78	18.74	1.34	0.56
B ₂	0.058	12.64	18.33	1.30	0.65
C ₁	0.126	12.35	18.64	1.43	0.55
C ₂	0.126	12.19	18.54	1.32	0.86

(b) Nb Content

Group	A ₁			A ₂			B ₁			B ₂			C ₁			C ₂		
	No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Nb (%)	0	0.17	0.27	0.29	0.32	0.44	0	0.39	0.41	0.55	0.72	0.90	0	0.66	0.94	1.28	1.38	1.80
Nb/C	0	5.9	9.3	10.0	11.0	15.2	0	6.7	7.1	9.5	12.4	15.5	0	5.2	7.5	10.0	11.0	14.3